

加压管道氧化中试

总结报告

天津市合成化学厂

一九七七年二月

目 录

一、前言	1
二、工艺技术路线的确定	3
三、工艺过程及主要设备叙述	4
四、氧化试验部分	6
(一) 催化剂(锰)用量对氧化的影响	6
(二) 催化剂中锰缺克伦子以对氧化的影响	14
(三) 反应温度对氧化的影响	18
(四) 空气进口压力对氧化的影响	25
(五) 空气用量对氧化的影响	29
(六) 稳定试验	42
五、氧化石蜡的后处理试验	44
(一) 后处理氧化石蜡指标	46
(二) 氧化石蜡水洗	46
(三) 皂化分层情况的对比	48
(四) 度式炉热处理试验	49
(五) 不皂化物物化指标对比	50
(六) 关于工五级不皂化物返回氧化情况	51
(七) 粗脂肪酸对比	53
(八) 三酸指标对比	56
(九) 成品及付产品使用性能	58
六、问题讨论	59
七、下一步打算	60
八、结论	61

石蜡加压管道氧化 扩大试验报告

一、前言

在国民经济中，合成脂肪酸可代替天然动物、植物油脂广泛用于化工、轻工、冶金、纺织、橡胶等工业，据统计，生产一万吨合成脂肪酸可相当于生产40万亩花生，或80万亩大豆的油脂，另外还可得C₁~C₄酸800吨，C₅~C₉酸1900吨，C₁₀以上酸600吨（一）。因此发展合成脂肪酸工业，对于解决粮、棉、油争地问题具有一定的意义。

我国幅员广大，人口众多，发展合成脂肪酸的生产是非常必要的，再加上石油资源丰富，为这一工业的发展提供了可靠的原料保证，因此合脂工业必将在我国得到进一步的发展。

但是，由于这一工业目前基本还要采用德国三十年代的技术，其生产方法存在很大的缺点，特别是其中的氧化部分，由于采用常压、大釜、间歇法，氧化速度慢，周期长，设备具有典型的傻大黑粗特点，一个一万吨的合脂车间就需 $\phi 2700 \times 11000$ 的大釜8个，另外由于氧化效率低，氧的利用率低，空气用量大。尾气量大，按照通用设计，一个一万吨的合脂车间每小时排尾气17,552米³（二）其中含有低级烷烃、烯烃、醛、酮、酯酸、醇等有机物，具有特殊的刺鼻臭味，由于尾气量大，不易回收处理，故造成大气的严重污染，上述缺点，影响了合成脂肪酸的迅速发展。

因此，国内外合成脂肪酸工作者，都想改变这一落后状态，并从事过大量的工作，我厂总结了十几年的生产实践，并吸取了有关的先进经验，提供了加压管道氧化的新工艺，并通过每

~ 2 ~

小时处理石蜡1公斤，20公斤小试证实其结果后，由市科技局将中试项目于74年六月正式下达我厂。通过中试证实，这一工艺不仅是可行的，而且在与现行的工艺相比更有以下优点。

1. 配料，氧化过程全面实现连续化，管道化，便于实现自动控制，减轻劳动强度。

2. 采用加压氧化，强化氧化过程，氧化速度可提高8~10倍。

3. 氧化过程实现管道化，反应口体积可减少约7倍，从而可减少反应口占地面积7倍，反应口主体可节省钢材5倍，从而节约基建投资。

4. 由于空气串联使用，氧的利用率可提高 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{2}$ 以上，空气用量减少，尾气量亦可相应减少 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{2}$ ，有利于回收处理，减轻污染。

5. 由于空气量减少，风机耗电亦可大大节约，根据中试结果，与我厂目前生产实际情况相比。一个一万吨合成脂车间氧化脂工段，风机耗电可以从600瓩减到264瓩，节约了336瓩。

扩大试验工作是从74年12月份开始制作设备75年4月份开始安装，75年10月份正式试车，76年6月底氧化第一阶段结束，76年9月~11月上旬，在山西日化所作完氧化石蜡的后处理拿到成品脂肪酸，对主产品皂用酸经皂化后测定其去污性能进行比较后结束的。

试验自始至终在上级党委及厂党委的关怀和正确领导下进行的，工作中坚持以阶级斗争为纲，坚持科研为无产阶级政治服务，与生产劳动相结合的方针，以鞍钢宪法为指针，建立了以工人为主体的三结合试验班子，充分发挥工人阶级主力军的作用，保证试验的顺利进行。

试验过程中，坚持以大批判开路，不断批判洋教哲学和爬行主义，树雄心，立壮志，全体同志决心在赶超世界先进水平发展我国的合成脂肪酸工业的工作中贡献自己的一份力量。

工作中还贯彻了生产和科研相结合，以及厂所结合的方针，向车间和有实践经验的领导，老工人汇报阶段试验结果，请他们想办法，出点子，请有关研究所配合，特别得到了山西日

化所在技术上，人力、物力上的大力支持，保证了试验的顺利进行，在此向山西石化所的领导，工人及工程技术人员表示谢意。

二、工艺技术路线 确定的依据

合成脂肪酸的生产虽然已有三、四十年的历史，但石蜡氧化的反应机理至今还没有彻底弄明白，说法也不一致，其反应速率的控制因素，也还不显很明确的，但是增加氧气浓度，改善气液接触表面，提高传质效果，肯定可以强化氧化，提高氧化速度，本试验工艺技术路线是根据下列几点来确定的：

1、提高氧化空气压力，增加系统的氧分压，改善传质效果，强化氧化，提高氧化速度。

2、采用枝式反应口，减少反应口横截面积，减少死角，提高空气线速度，增加气液接触表面，改善传质效果，提高氧化速度。

3、采用枝式反应口，可减少物料返混现象，使反应产物能及时导出反应区，减少反应产物的再氧化几率，减少付反应，保证产品质量。

4、采用枝式反应口，增加汽液湍动，可改善传热效果，防止局部过热，减少付反应，保证氧化石蜡质量。

5、枝式反应口，由于横截面积小，反应口结构及强度问题比较容易解决。

6、采用枝式反应以及空气串联使用，所以减少空气用量，即有利于尾气的回收处理，减轻三废污染减少空压机电耗。

三、工艺过程及主要设备叙述

1 流程叙述

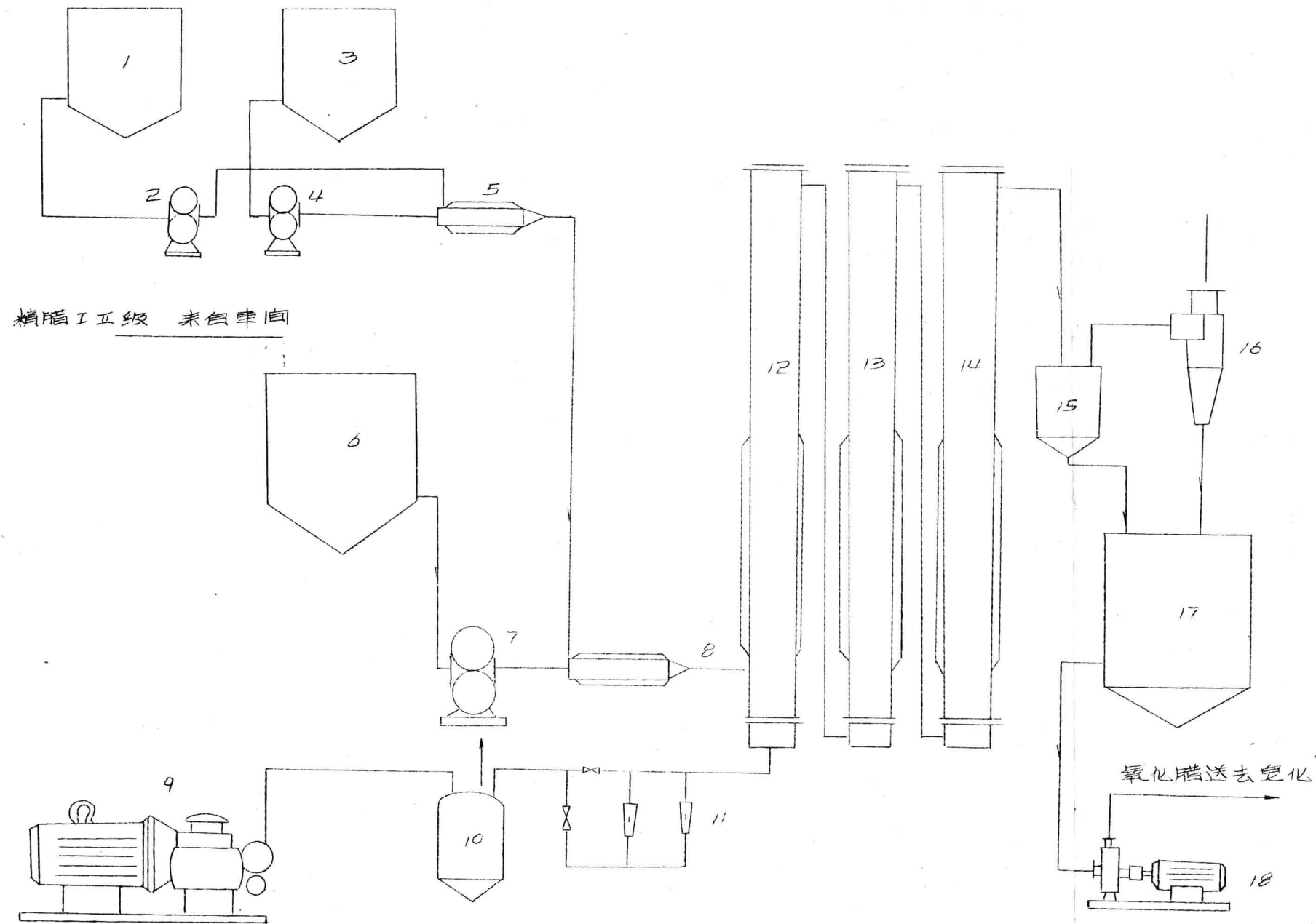
1. 将 10% 硫酸锰水溶液和粗皂液，用泵 2、4，分别从釜 1、3 定泵打入第一混合口 5，制成催化剂后，进入第二混合口 8。

2. 将 40% 新鲜脂及 60% 的回收脂（不皂化物）用泵 7 打入第二混合口 8，与催化剂混合均匀后，打入第一反应管道入口。

3. 用空压机 9，将压缩空气送至缓冲釜 10，再经流量计 11 计量后，从第一反应管分佈口下部进入反应管 12，气液从第一反应管 12 顺流经第二反应管 13 第三反应管道 14 至气液分离口 15，分离出的氧化脂从分离口下部流入氧化脂贮釜 17。尾气则从分离口上部出来，再进入旋风分离口 16，将所带的氧化脂分离后排空。氧化脂用泵 18，送去皂化工段。

流程图

流程示意图



精脂 I Ⅱ 级 来自车间

流程说明

- 1. 10% $MnSO_4$ 贮存
- 2. $MnSO_4$ 溶液输送泵
- 3. 粗皂液贮存
- 4. 粗皂液输送泵
- 5. 第一混合口
- 6. 皂料贮存
- 7. 皂料输送泵
- 8. 第二混合口
- 9. 空压机
- 10. 缓冲罐
- 11. 流量计
- 12. 13. 14. 氧化反应管道
- 15. 气液分离口
- 16. 旋风分离口
- 17. 氧化腊贮存
- 18. 氧化腊输送泵

氧化腊送去皂化

四、氧化试验部分

本着一切产品不仅要求数量多，而且求质量好，耐穿耐用的原则。本试验主要目的是提高氧化速度，但必须保证氧化脂指标达到和超过现有工艺所能达到的水平，并以轻工部在天津召开台脂技术座谈会订出的指标：皂价/酸价 ≤ 1.8 ，糠价 ≤ 10 为努力方向，为此曾对：

1. 催化剂用量对氧化速度及氧化石蜡质量的影响。
2. 催化剂中锰钠克分子比对氧化速度及氧化石蜡质量的影响。
3. 反应温度对氧化速度及氧化石蜡质量的影响。
4. 空气压力对氧化速度及氧化石蜡质量的影响。以及根据最合理的动力消耗确定最适合的反应压力。
5. 空气单耗对氧化速度及氧化石蜡质量的影响。
6. 各种条件所得氧化脂对后处理的影响。

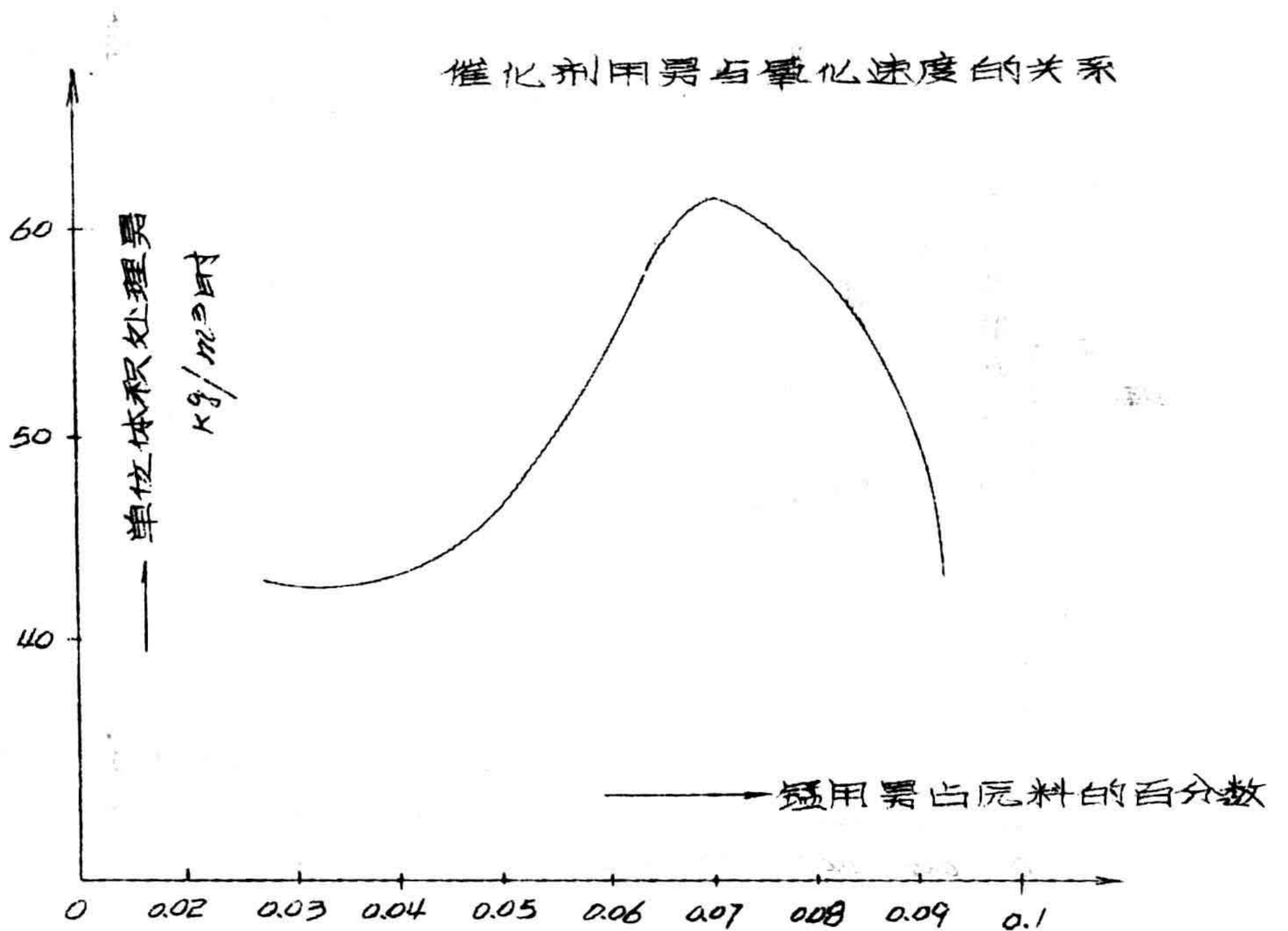
等方面作了条件试验，并在此基础上将合适的条件进行了稳定试验，现将各试验结果分述如后：

(一) 催化剂 (锰) 用量对氧化的影响

甲、催化剂用量对单位体积反应口容积处理能力的的影响：

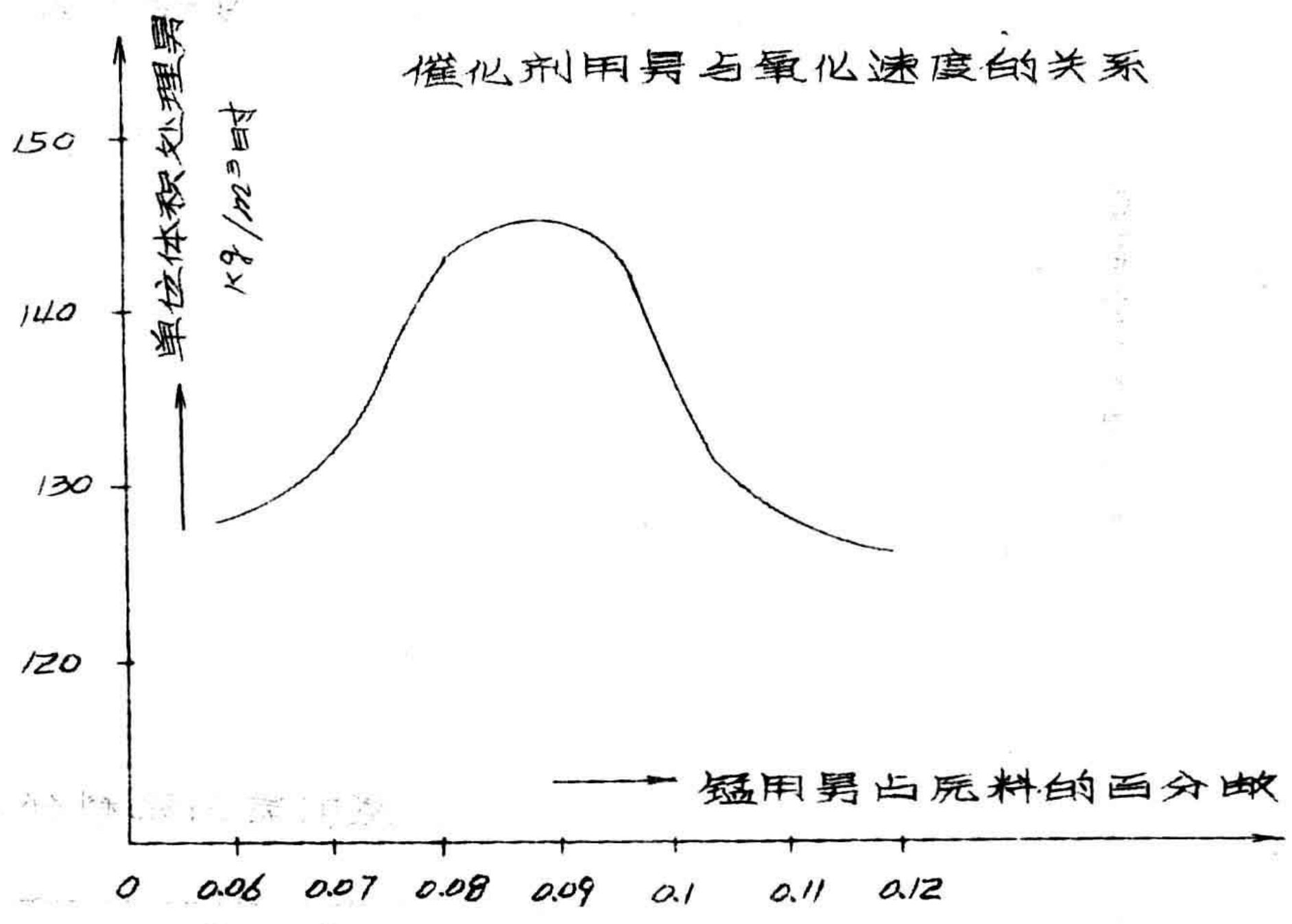
1. 在 1 kg/cm^2 压力下，反应系统进风量 $35 \text{ m}^3/\text{时}$ 第一反应段为 140°C ，二、三段为 110°C 时的条件下进行的：

催化剂 用 量 (以原料) $\%$	设备容积		单位体积处理量			氧化石 蜡收率 $\%$
	日处理量		$\text{kg}/\text{m}^3\text{时}$	$\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{日}$	比现生产 提 高	
	米^3	公斤				
0.028	0.98	1026	43.6	1046.4	1.981	
0.037	"	1016	43.2	1036.8	1.96	104.2
0.047	"	1057	44.9	1077.6	2.04	105.8
0.056	"	1206.6	51.3	1231.2	2.41	
0.062	"	1307.08	55.6	1334.4	2.52	102.6
0.066	"	1316.45	56	1344	2.54	107.7
0.070	"	1474	62.7	1504.8	2.85	108.1
0.079	"	1416.68	60.2	1444.8	2.73	104
0.093	"	1017.6	43.7	1048.8	1.98	104.8



II. 在空气进口压力 2 kg/cm^2 ，反应系统进风量 $90 \text{ m}^3/\text{时}$ 反应温度 138°C 时的影响如下：

催化剂 用量 $\text{Mn}/\text{原料}\%$	设备容积及 日处理量		单位体积处理量			氧化 收率 %	备 注
	m^3	kg	$\text{kg}/\text{m}^3\text{时}$	$\text{kg}/\text{m}^3\text{天}$	比现生产 提高		
0.06	0.98	3015.2	128.2	3076.8	5.83		
0.07	"	3097.5	131.7	3160.8	5.99	107.4	
0.08	"	3396.2	144.4	3465.6	6.56	107.5	
0.09	"	3438.6	146.2	3508.8	6.65	107.4	
0.1	"	3198.7	136.0	3264	6.18	108.5	
0.11	"	3036.4	129.1	3098.4	5.87	105.6	
0.12	"	2975.2	126.5	3036	5.75	107.1	



~ 9 ~

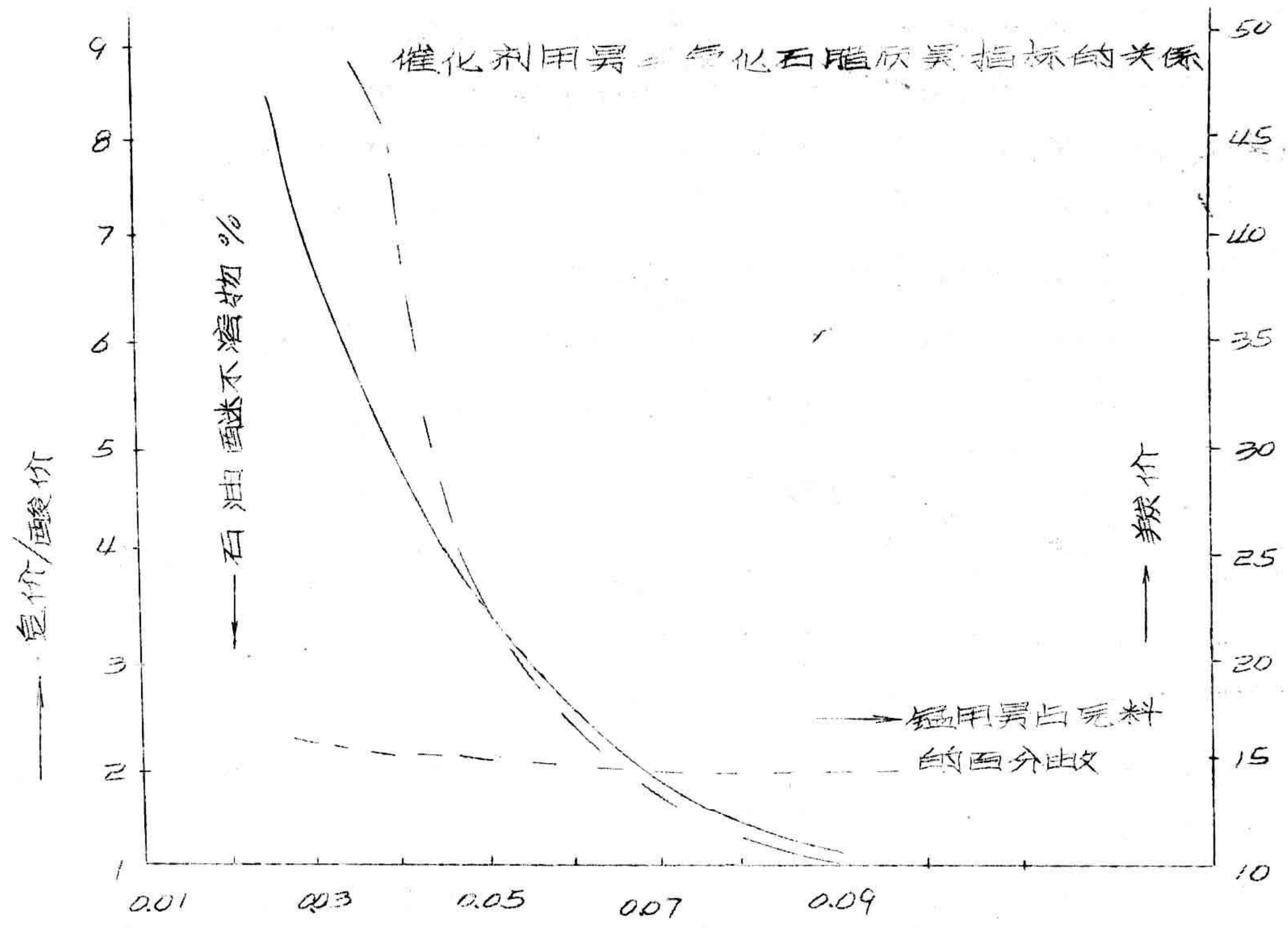
上述试验结果说明：催化剂用量对氧化速度有比较大的影响，最初氧化速度随着催化剂用量的增加而增加，但当催化剂用量达到一定程度后，再增加催化剂用量反应速度反而降低，最适宜用量在0.07% ~ 0.1%。

乙、催化剂用量对氧化石蜡质量的影响

I 在 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ ，风量 $85\text{m}^3/\text{时}$ ，第一反应段速 140°C 。

二、三段道 110°C 条件下所得氧化石蜡质量：

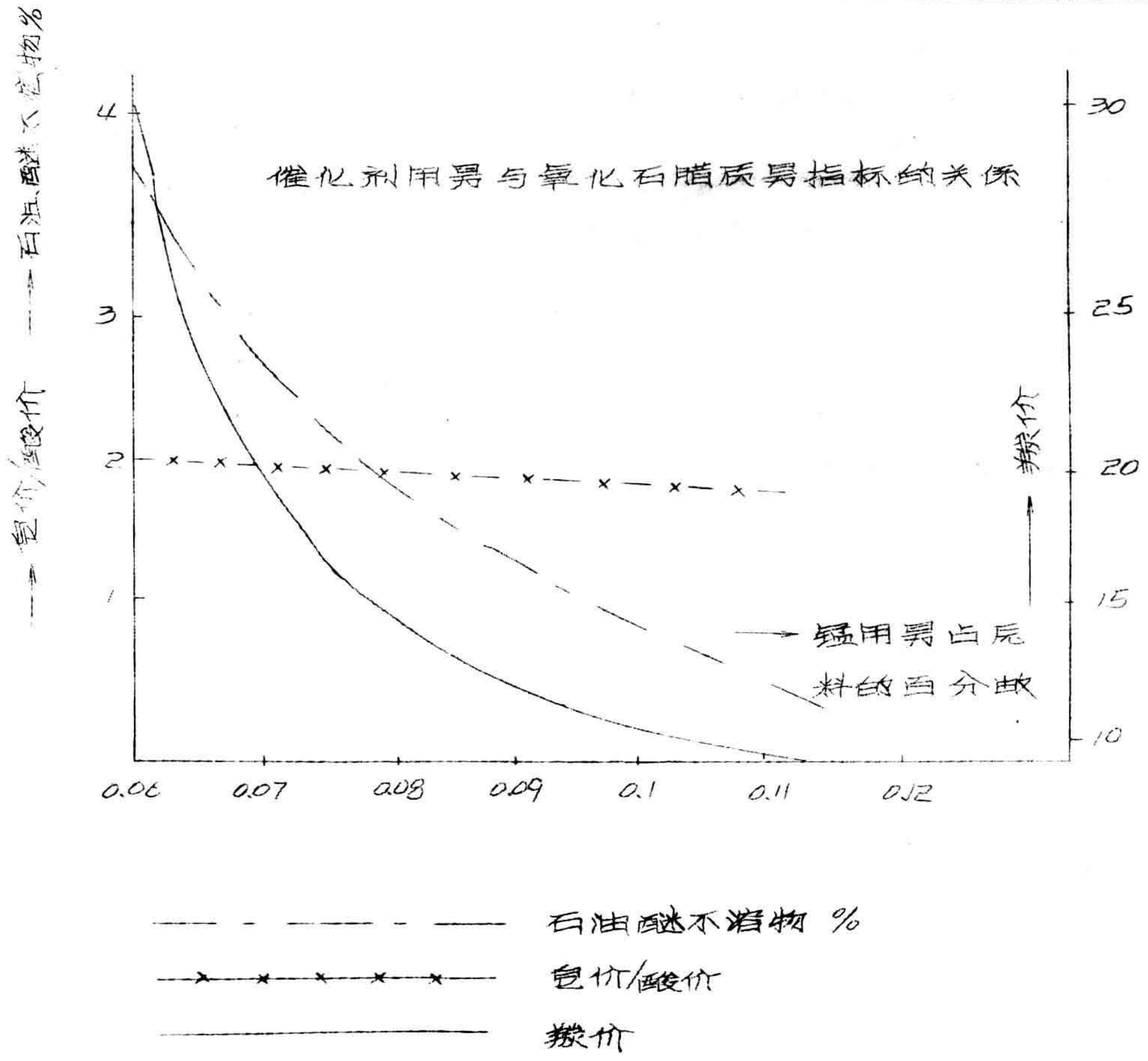
催化剂 锰用量 %	酸价	皂价	皂价 / 酸价	炭价	石油醚 不溶物 %	备注
0.028	66.2	142.2	2.13	50.3	5.0	
0.037	95.2	207.4	2.19	40.6	9.4	
0.047	51.2	112.7	2.2	32.1	2.9	
0.056	91.2	156.2	1.71	17.1	2.4	
0.062	65.0	127.8	1.97	14	2.06	
0.066	69.1	125.7	1.82	16	2.04	
0.07	62.2	123.3	2	12.9	1.7	
0.08	71.6	138.9	1.95	15.0	2.3	
0.093	75.6	136.5	1.81	68	0.69	
同期大生产	68.4	133.5	1.95	10.7	2	



说明：——— 石油醚不溶物 %
----- 皂价/酸价
- · - · - 羰价

II. 在空气进口压力为 2 kg/cm^2 ，系统进风量 $90 \text{ m}^3/\text{时}$ ，反应温度 $138 \pm 3^\circ\text{C}$ 时氧化石蜡质皂指标：

催化剂 利用量 (Mn/原料%)	酸价	皂价	皂价 / 酸价	羟价	羧价	碘价	石油醚 不溶物 %	备注
0.06	67.5	129.5	1.92		29.7	1.4	3.6	
0.07	66.3	115.3	1.74	47.1	17.6	1.7	0.9	
0.08	73.1	138	1.89	26.7	11.3	1.5	1.5	
0.09	71.8	123.3	1.74		10.7		0.8	
0.1	69.8	123.8	1.81	19.6	10.7		1.17	
0.11	71.2	125.3	1.76	43.0	9.1	1.5	0.42	
0.12	70.5	128.5	1.80	37.3	8.8	1.9	2.1	
同法大生产	65.7	134.2	2.04	27.5	11.8	1.9	2.03	



从上述试验结果可看出：

1. 催化剂用量对氧化石蜡质指标有比较大的影响，尤其是对酸价的影响，当其用量在 0.07% 以下时，酸价随 Mn 用量的增加几乎成直线下降，超过 0.07% 以后，变化变缓。要得到酸价比较低的氧化蜡，催化剂 (Mn) 的用量必须在 0.07% 以上。

2. 锰用量在 0.05% 以下，皂价/酸价的位置随催化剂增加而减少，当用量超过 0.05% 以后，对皂价/酸价的影响，不明显。

3. 锰用量在 0.05% 以下时，石蜡醚不溶物随催化剂用量的增加而减少，超过 0.05% 以后，变化不大。

丙 催化剂用量对氧化石蜡水洗及皂化分层后的影响。

在空气进口压力为 1 kg/cm^2 ，反应系统进风量 $85 \text{ m}^3/\text{时}$ ，第一反应段 140°C ，II、III 段温度为 110°C 条件下所得氧化石蜡：

水洗及皂化分层情况：

催化剂用量 % (Mn/原料)	氧化石蜡水洗		皂化后 I 级分去率 % (不皂化物/氧化蜡)
	洗去酸价	水洗损失 %	
0.03	6.4	1.2	48.3
0.06	8	1.6	58.8
0.07	8.3	1.1	54.3
0.08	4.1	1	50.7
0.09	9.8	1.1	57.3
同期大生产	4.6	1.1	50

在空气进口压力 2 kg/cm^2 ，反应系统进风量 $90 \text{ m}^3/\text{时}$ ，反应温度 135°C ，不同催化剂用量下氧化石蜡的水洗及皂化分层情况：

催化剂用量 (锰/原料) %	氧化石蜡水洗		I级分去率 % 不皂化物/氧化蜡	备注
	洗去酸价	水洗损失%		
0.06	5.5	0.6	60	
0.07	8.8	0.96	57	
0.08	13	1	56	
0.09	14	0.95	53.4	
0.10	6	1.1	50	
同期大生产	5.8	0.98	53	

上述对比说明：

1. 氧化石蜡水溶性酸以加压氧化比较容易洗去，利于皂化返碱。

2. 水洗损失基本一致

3. I级不皂化物分层以新工艺较好。

丁. 不同催化剂用量所得氧化蜡制取粗酸的对比

上述氧化蜡水洗，皂化分去I级不皂化物后，再用溶剂萃取II级不皂化物，然后再用硫酸酸化制取粗酸，测其物化指标，再用色谱法分析，测定其碳原子数的分布：

1. 在空气进口压力为 1 kg/cm^2 ，反应系统进风量 $85 \text{ m}^3/\text{时}$ ，第一反应段 140°C ，II，III段 110°C 条件下，所得氧化蜡制取的粗酸指标对比：

2. 在空气进口压力为 2 kg/cm^2 ，反应系统进风量 $90 \text{ m}^3/\text{时}$ ，反应温度 138°C ，不同催化剂用量所得氧化蜡制取粗酸，物化指标，及碳原子数的分布：

催化剂 Mn 用量 (Mn/原料) %	粗酸指标			碳原子数分佈		
	酸价	皂价	凝固点 °C	C5~C9 %	C10~C20 %	>C20 %
0.03	155.7	246.6	33.3			
0.06	178.6	232.7	34.5			
0.07	177.6	244.7	35.6	8.11	76	15.23
0.08	173.5	243.7	36.5	8.16	75.3	16.2
0.09	181.4	243.1	36.2	8.3	76.1	15.28
同期大生产	175	232.1	36.4	5.76	74.3	19.75

催化剂 Mn 用量 (Mn/原料) %	粗酸指标			碳原子数分佈		
	酸价	皂价	凝固点 °C	C5~C9 %	C10~C20 %	>C20 %
0.06	164.2	219	37.4	7.78	75.46	15.86
0.07	167.2	213.8	37	6.3	77.46	15.7
0.08	163.6	224.3	36.3	7.3	78.9	13.44
0.09	174.6	216.1	39.08	8.07	76.6	14.21
0.10	171.9	237.5	37.15	7.36	76.7	14.02
同期大生产	165.1	234.3	37.2	6.5	72.5	15.23

从上述结果对比可看出：

1. 粗酸物化指标基本一致
2. 碳原子数分佈情况，以加压氧化高碳酸含量较低，C5~C9 和 C10~C20 酸的总收率高 5~8%

(二) 催化剂中锰钠克原子比对氧化的影响

众所周知，石蜡的氧化过程必须在有催化剂存在的条件下才能顺利地进行的，否则氧化过程进行极慢，而且不能满意的得

到目的产物。

目前，在石蜡氧化制取合成脂肪酸的过程中，比较理想的催化剂仍然是锰的化合物和碱金属的化合物，而它们的比例亦有相当大的影响。锰用量的影响前面作了叙述，下面将锰钠克分子比的影响试验结果叙述如下：

I. 对氧化速度的影响

试验是在空气进口压力为 1kg/cm^2 ，风量 $85\text{m}^3/\text{时}$ 反应温度 138°C ，催化剂锰用量为 0.07% 的条件下进行的：

Mn:Na (克分子比)	反应口容积 m^3	日处理量 kg	单位体积处理量		比现 生产 提高
			$\text{kg}/\text{m}^3\text{时}$	$\text{kg}/\text{m}^3\text{天}$	
1:1	0.98	1733	73.7	1768.3	3.35
1:2	"	2356	100.2	2404	4.55
1:3	"	1200	51	1224.5	2.31
1:1.5	"	2215.2	84.2	2260.4	3.82

